

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290773

(P 2 0 0 0 - 2 9 0 7 7 3 A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C23C 16/00		C23C 16/00	A 4G052
B28B 1/30		B28B 1/30	4K030

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-100371	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番56号
(22) 出願日	平成11年 4 月 7 日 (1999.4.7)	(72) 発明者	山田 裕丈 愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番56号 日 本碍子株式会社内
		(72) 発明者	村井 真 愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番56号 日 本碍子株式会社内
		(74) 代理人	100059258 弁理士 杉村 暁秀 (外 2 名)

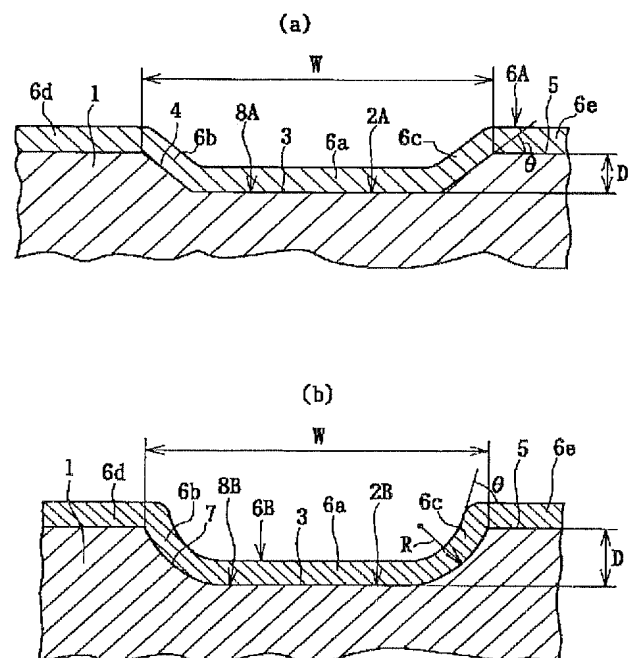
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的気相成長法によるバルク体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 化学的気相成長法によって基材に厚膜を形成した後、基材を厚膜から除去することによって、厚膜からなるバルク体を製造するのに際して、バルク体内におけるクラックの発生を防止する。

【解決手段】 基材 1 にその表面 5 から凹んだ凹部 2 A、2 B を設け、基材 1 の凹部に面する露出面 8 A、8 B 上に化学的気相成長法によって厚膜 6 A、6 B を形成し、露出面 8 A、8 B 上に形成された厚膜 6 A、6 B からバルク体を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学的気相成長法によって基材に厚膜を形成した後、前記基材を前記厚膜から除去することによって、前記厚膜からなるバルク体を製造する方法であって、

前記基材にその表面から凹んだ凹部を設け、前記基材の前記凹部に面する露出面上に化学的気相成長法によって厚膜を形成し、前記露出面上に形成された厚膜から前記バルク体を得ることを特徴とする、化学的気相成長法によるバルク体の製造方法。

【請求項 2】 前記凹部を平面的に見たときの最大幅が 50 mm 以上であり、前記露出面上に形成された前記厚膜の厚さが 1 mm 以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の化学的気相成長法によるバルク体の製造方法。

【請求項 3】 前記基材を前記表面に対して垂直な断面で見たとき、前記凹部の前記露出面が、前記基材の前記表面に対して 30° 以上の角度をなす部分を含んでいることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の化学的気相成長法によるバルク体の製造方法。

【請求項 4】 前記基材を前記表面に対して垂直な断面で見たとき、前記凹部の前記露出面の曲率半径が 0.5 mm 以上である部分を含むことを特徴とする、請求項 1 - 3 のいずれか一つの請求項に記載の化学的気相成長法によるバルク体の製造方法。

【請求項 5】 前記厚膜が炭化珪素からなり、前記基材が黒鉛からなることを特徴とする、請求項 1 - 4 のいずれか一つの請求項に記載の化学的気相成長法によるバルク体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学的気相成長法によって基材に厚膜を形成した後、基材を厚膜から除去することによって、厚膜からなるバルク体を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 化学的気相成長法は、各種のセラミックス薄膜を基材上に成膜するために多用されている。しかし、化学的気相成長法によって基材上に厚膜を形成し、この厚膜から基材を除去してバルク体を得ようとした場合には、加工代を考慮すると、基材を除去する前の厚膜の厚さは通常 1 mm 以上であることが必要である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者が例えば黒鉛基材の表面に化学的気相成長法によって炭化珪素厚膜を形成すると、厚膜にクラックが発生し易かった。特に厚膜の厚さを 1 mm 以上とし、厚膜の最大幅を 50 mm 以上とした場合には、厚膜内にクラックを発生させることなく成膜することは難しく、通常極めて狭い成膜条件を満足するように厳密に成膜条件を制御することが必要であった。特に、厚膜の表面側に発生するクラ

ックを、広い面積にわたって防止することは極めて困難であった。

【0004】 本発明の課題は、化学的気相成長法によって基材に厚膜を形成した後、基材を厚膜から除去することによって、厚膜からなるバルク体を製造するのに際して、バルク体内におけるクラックの発生を防止することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、化学的気相成長法によって基材に厚膜を形成した後、基材を厚膜から除去することによって、厚膜からなるバルク体を製造する方法であって、基材にその表面から凹んだ凹部を設け、基材の凹部に面する露出面上に化学的気相成長法によって厚膜を形成し、露出面上に形成された厚膜からバルク体を得ることを特徴とする。

【0006】 本発明者は、厚膜の特に表面側にクラックが発生する原因について研究した結果、薄膜の場合には生じないような多大な引張応力が、厚膜の場合にはその表面側に作用することを見いだした。おそらく、厚膜の場合には、基材から厚膜の表面までの結晶成長の距離が大きくなることから、厚膜の表面では結晶が互いに離れる方向へと成長する傾向があるものと思われる。

【0007】 本発明者は、この知見を踏まえて、基材に凹部を設け、基材のうちこの凹部に面する露出面上に化学的気相成長法によって厚膜を形成した後、厚膜を切り出すことを想到した。これによって、厚膜のうち、凹部の露出面上では、厚膜の表面に圧縮応力が加わるようになる。一般的に、セラミックスの引張応力に対する圧縮応力の耐圧性は、数倍から十数倍と言われている。これにより、たとえば 1 mm 以上の厚さの厚膜を、50 mm 以上の最大幅にわたって成膜した場合であっても、あるいは、通常であれば厚膜に引張応力がかかる成膜条件で成膜を行った場合であっても、厚膜内でのクラックの発生を防止することに成功した。

【0008】 図 1 (a)、(b) は、本発明の各実施形態を説明するための模式的断面図である。

【0009】 図 1 (a) においては、基材 1 に、表面 5 から凹んだ凹部 2 A を設ける。基材 1 の凹部 2 A に対する露出面 8 A は、実質的に平坦な底面 3 と、底面 3 と表面 5 との間に設けられた平坦な傾斜面 4 とからなる。化学的気相成長法によって、厚膜 6 A を、基材の表面 5 上および露出面 8 A 上に形成する。厚膜 6 A は、底面上部分 6 a、側面上部分 6 b、6 c、および表面上部分 6 d、6 e からなる。

【0010】 図 1 (b) においては、基材 1 の凹部 2 B に対する露出面 8 B は、実質的に平坦な底面 3 と、底面 3 と表面 5 との間に設けられた傾斜面 7 とからなる。傾斜面 7 は、略円弧状をなしている。化学的気相成長法によって、厚膜 6 B を、基材の表面 5 上および露出面 8 B 上に形成する。厚膜 6 B は、底面上部分 6 a、側面上部

分 6 b、6 c、および表面上部分 6 d、6 e からなる。  
なお、図 1 (a)、(b) において、表面 5 をマスクし、厚膜が生成しないようにすることもできる。

【0011】基材 1 を、切断、研削、または焼成によって除去し、厚膜 6 A、6 B からなるバルク体を得る。この際、底面上部分 6 a、側面上部分 6 b、6 c および表面上部分 6 d、6 e を分離することなくバルク体として使用することができ、底面上部分 6 a および側面上部分 6 b、6 c から表面上部分 6 d、6 e を分離することができ、あるいは底面上部分 6 a、側面上部分 6 b、6 c をそれぞれ分離して別体のバルク体を得ることもできる。

【0012】図 1 (a) のような形態の凹部 2 A においては、基材 1 を表面 5 に対して垂直な断面で見たとき、露出面 8 A の側面 4 の表面 5 に対する角度  $\theta$  は、確実に厚膜へと圧縮応力を加えるという観点から、 $30^\circ$  以上であることが好ましく、 $60^\circ$  以上であることが更に好ましい。また、厚膜と基材との界面の近傍における歪みやクラックを防止するという観点からは、 $\theta$  を  $120^\circ$  以下とすることが好ましく、 $100^\circ$  以下とすることが更に好ましい。

【0013】更に、 $\theta$  が大きい場合には、化学的気相成長時に、原料ガスが、凹部の底面 3 と側面 4 との角部に溜まり、微小な空洞を生じさせる傾向があるので、こうした空洞を防止するという観点からは、 $\theta$  を  $110^\circ$  以下とすることが好ましい。

【0014】図 1 (b) のような形態の凹部 2 B においても、基材 1 を表面 5 に対して垂直な断面で見たとき、露出面 8 B の傾斜面 (側面) 7 の表面 5 に対する角度  $\theta$  の好適範囲については、前述の規定が当てはまる。即ち、厚膜に加わる圧縮応力は、主として  $\theta$  の大きさによって制御を受けるものと考えられる。

【0015】R は、傾斜面 7 が湾曲しているときの、曲率半径を示すものである。R が小さい場合には傾斜面 7 が急峻に湾曲しており、R が大きい場合には、傾斜面 7 が緩やかに湾曲している。R が無限大になると、図 1 (a) の形態となる。

【0016】そして、基材 1 を表面 5 に対して垂直な断面で見たとき、露出面 8 B は、曲率半径  $R=0.5\text{mm}$  以上の部分を含んでいることが好ましく、 $3.0\text{mm}$  以上の部分を含んでいることが更に好ましい。更に、この場合には、露出面 8 B の全体が、曲率半径  $R=0.5\text{mm}$  以上 (更には  $3.0\text{mm}$  以上) の部分からなり、 $0.5\text{mm}$  未満 (更には  $3.0\text{mm}$  未満) の部分を含まないことが好ましい。曲率半径 R が  $0.5\text{mm}$  未満の部分では、化学的気相成長時にガス溜まりが生じやすく、新鮮なガスの供給が局所的に阻害され、空洞が生ずる傾向がある。

【0017】一方、図 1 (a) において、 $\theta$  が  $90-120^\circ$  と比較的に大きい場合には、前述したように、底

面 3 と傾斜面 4 との角部においてガス溜まりが生じやすくなる。こうしたガス溜まりを防止するという観点からは、R を  $0.5\text{mm}$  以上とすることが好ましい。

【0018】厚膜の厚さは、化学的気相成長法によって成膜可能な厚さであれば、特に上限はない。

【0019】凹部の最大幅 W も特に上限はないが、凹部の最大幅 W があまりに大きくなると、その凹部の底面内において再び厚膜内にクラックが発生し易くなる。この場合には、凹部の最大幅 W を  $500\text{mm}$  以下とすることが好ましい。ただし、凹部の最大幅 W が大きいために、基材の凹部に対する露出面上に成膜された厚膜にクラックが発生し易くなった場合には、その凹部の底面内に更に第二の凹部を形成することができる。

【0020】凹部の深さ D は、目的とするバルク体の形状に応じて適宜設定できる。ただし、本発明による作用効果の観点からは、D を  $1\text{mm}$  以上とすることが好ましい。また、露出面上の厚膜の厚さのムラを防止するという観点からは、D を  $10\text{mm}$  以下とすることが好ましい。

【0021】バルク体を構成するセラミックスとしては、炭化珪素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ランタンクロマイト、ランタンコバルタイト、ランタンマンガンナイトが好ましく、炭化珪素が最も好ましい。

【0022】特に好ましくは、厚膜におけるセラミックスの純度が  $99.9999\%$  以上であり、相対密度は、 $0.1\%$  のオーダーで見て、理論密度と同じ完全緻密体である。

【0023】基材の材質は、特に限定されないが、以下のものが特に好ましい。

(1) 炭化珪素を主成分とする焼結体。例えば、(a) 炭化珪素の組成比率が  $90\%$  以上であり、かつ相対密度が  $90\%$  以上である焼結体。(b) 炭化珪素の組成比率が  $90\%$  以上であり、かつ相対密度が  $56\% \sim 90\%$  である多孔質焼結体。

(2) 炭化珪素と金属シリコンとの混合焼結体。

(3) 窒化珪素、窒化アルミニウム等の絶縁性セラミックス。

(4) 黒鉛。

【0024】化学的気相成長法それ自体は、通常法によって実施することができる。ただし、本発明は、成膜温度が比較的に高い領域、即ち、成膜速度が比較的に高い領域において、特に好適である。なぜなら、成膜温度が比較的に高い領域、即ち、成膜速度が比較的に高い領域においては、厚膜の表面側に引張応力が特に発生し易いからである。

【0025】このような温度条件は、厚膜を構成するセラミックスの種類に応じて変化するので、数値として一般化することは難しい。しかし一般的には、1 時間当た

りの成膜厚さが 0. 0 8 mm 以上の場合に、本発明は特に好適である。

【0026】炭化珪素の厚膜を形成する場合には、上記した理由から、本発明は、成膜温度が 1 3 7 0 - 1 5 0 °C である場合に特に好適である。

【0027】本発明によって製造されるセラミックスのバルク体は、各種の製品に対して適用することができる。こうした製品として、ガスタービン用の燃焼器、静翼、動翼、熱交換器、燃焼ガス通路部品を例示できる。また、電磁波透過体にも適用できる。これには、電磁波透過窓、高周波電極装置、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドームを例示できる。また、本発明によって製造されるバルク体は、半導体ウエハーを設置するためのサセプターの基材として使用できる。こうしたサセプターとしては、セラミック静電チャック、セラミックスヒーター、高周波電極装置を例示することができる。この他、ダミーウエハー、シャドーリング、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等の各半導体製造用装置用の基材として、使用することができる。

【0028】

【実施例】（実験 A）図 1（a）を参照しつつ説明した前記方法に従って、炭化珪素からなるバルク体を得た。化学的気相成長法によって、黒鉛基材 1 の表面に炭化珪素膜を形成した。基材の形状は平板形状であり、基材の

表面 5 および背面（図示せず）の寸法は、縦 6 0 0 mm、横 5 0 mm であり、基材の厚さは 2 0 mm とした。基材の表面 5 を # 8 0 0 以上の砥石で研磨し、その中心線平均表面粗さ  $R_a$  を  $3 \mu m$  未満にした。基材の表面 5 側に凹部 2 A を形成した。凹部 2 A の平面形状は長方形とした。凹部 2 A の寸法は、図 1 に示すように変更した。ただし、一部の基材の表面には凹部を設けていない。

【0029】基材 1 を化学的気相成長炉内に收容し、設置した。この際、基材 1 の表面 5 と背面とが、反応性ガスの噴出方向に対して平行となるように、即ち、平板形状の基材の側面（図示せず）が噴出口に対向するように、基材を設置した。

【0030】炉内を真空引きし、アルゴンガスによって置換し、1 4 0 0 °C まで昇温した。次いで、キャリアガスとしてアルゴン、水素を使用し、反応性ガスとして  $SiCl_4$  および  $CH_4$  を導入した。C に対する Si の比率を  $Si/C = 1.1 - 1.3$ （標準状態に換算したときの体積比率）に調節した。炉内圧力を 1 0 0 - 3 0 0 Torr に調節した。3 0 - 5 0 時間の成膜を行い、冷却し、膜厚 3 - 5 mm の炭化珪素の厚膜を得た。得られた各厚膜を切断し、断面を研磨し、光学顕微鏡でクラックの有無を観察した。結果を表 1 に示す。

【0031】

【表 1】

	凹部の縦横長さ (mm)	凹部の最大幅 W (mm)	凹部の深さ D (mm)	$\theta$ (°)	クラック等の観察結果
実験 A 1	なし	なし	なし	なし	クラック発生
実験 A 2	4 0	5 0	6	2 0	クラック発生
実験 A 3	4 0	5 0	6	3 0	クラックなし
実験 A 4	4 0	5 0 0	1 0	2 0	クラック発生
実験 A 5	4 0	5 0 0	1 0	9 0	クラックなし

【0032】実験 A 5 においては、クラックは見られなかったが、凹部の底面の角部に微小な空洞が生じていた。

【0033】（実験 B）実験 A と同様にして炭化珪素の厚膜を作製した。ただし、図 2（b）に示す形状の凹部 2 B を形成した。凹部 2 B の平面形状は正方形とし、その寸法は、表 2 に示すように変更した。3 0 - 5 0 時間

の成膜を行い、冷却し、膜厚 3 - 5 mm の炭化珪素の厚膜を得た。得られた各厚膜を切断し、断面を研磨し、光学顕微鏡によって、凹部 2 B の底面 3 の角部における空洞の有無を観察した。結果を表 2 に示す。

【0034】

【表 2】

	凹部の縦横長さ (mm)	凹部の最大幅 (mm)	凹部の深さD (mm)	$\theta$ ( $^{\circ}$ )	曲率半径 R (mm)	空洞の有無
実験 B 1	4 0	5 0	6	9 0	0. 2	空洞あり
実験 B 2	4 0	5 0	6	9 0	0. 5	空洞なし
実験 B 3	4 0	5 0 0	1 0	9 0	0. 2	空洞あり
実験 B 4	4 0	5 0 0	1 0	9 0	3. 0	空洞なし

## 【 0 0 3 5 】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、化学的気相成長法によって基材に厚膜を形成した後、基材を厚膜から除去することによって、厚膜からなるバルク体を製造するのに際して、バルク体内におけるクラックの発生を防止できる。

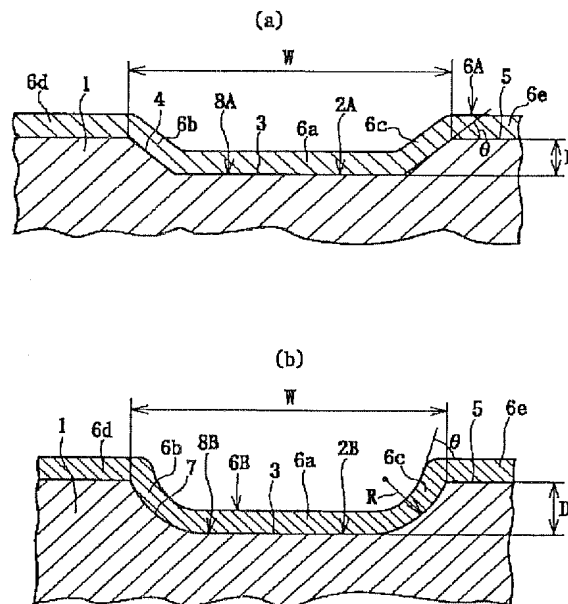
## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 (a)、(b) は、それぞれ、本発明の製造方法を説明するための模式的断面図である。

## 【符号の説明】

1 基材                      2 A、2 B 凹部                      3 底面  
4、7 側面                      5 基材の表面                      6  
A、6 B 厚膜                      6 a 底面上部分                      6  
b、6 c 側面上部分                      6 d、6 e 表面上部分  
8 A、8 B 基材の凹部に面する露出面                      D 凹部の深さ  
R 曲率半径                      W 凹部の最大幅  
 $\theta$  凹部の側面の表面 5 に対する傾斜角

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 古久保 浩  
愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番 56 号 日  
本碍子株式会社内

(72)発明者 大橋 玄章  
愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番 56 号 日  
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4G052 DA02 DB12 DC01  
4K030 AA03 AA06 AA10 BA37 CA01  
CA05 CA11 DA08 FA10 JA01  
JA03 JA04

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290773

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

C23C 16/00  
B28B 1/30

(21)Application number : 11-100371

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 07.04.1999

(72)Inventor : YAMADA HIROTAKE  
MURAI MAKOTO  
FURUKUBO HIROSHI  
OHASHI HARUAKI

## (54) PRODUCTION OF BULKY BODY BY CHEMICAL VAPOR PHASE GROWING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the generation of cracks over a large area by providing a base material with recessed parts recessed from the surface, forming thick films of ceramics or the like on the exposed faces facing the recessed parts by vapor growing and removing the base material from the thick films.

**SOLUTION:** The surface of a base material 1 composed of graphite or the like is provided with recessed parts 2A and 2B. The exposed faces preferably contain a slope with the angle of  $\theta=30^\circ$  or larger, particularly about  $\geq 60^\circ$  to the surface of the base material, in the case curved face are formed,  $\geq 0.5$  mm radius of curvature R is preferable, the maximum width W of the recessed parts 2A and 2B shown from the planar face is preferably controlled to  $\geq 50$  mm, and the depth D of the recessed parts is suitably controlled to about 1 to 10 mm. On the exposed faces facing to the recessed parts 2A and 2B in this base material 1, thick films 6A and 6B of silicon carbide or the like are formed to the thickness of  $\geq 1$  mm by a chemical vapor deposition method. After that, from this thick films 6A and 6B, the base material 1 is removed by cutting, grinding, baking or the like to obtain a bulky body composed of the thick films 6A and 6B and free from cracks.

